



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑪ CH 669 563 A5

⑤① Int. Cl. 4: B 32 B 27/30  
B 32 B 15/04  
B 32 B 29/00  
B 65 D 35/02

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑲ Gesuchsnummer: 5536/85

⑳ Anmeldungsdatum: 24.12.1985

③① Priorität(en): 28.12.1984 US 687555

㉔ Patent erteilt: 31.03.1989

④⑤ Patentschrift  
veröffentlicht: 31.03.1989

⑦③ Inhaber:  
Colgate-Palmolive Company, New York/NY  
(US)

⑦② Erfinder:  
Tavss, Edward A., Kendall Park/NJ (US)  
Temin, Samuel C., Lake Needham/MA (US)  
Santalucia, John, East Brunswick/NJ (US)  
Carroll, David L., Piscataway/NJ (US)

⑦④ Vertreter:  
E. Blum & Co., Zürich

⑤④ Laminat und Pastenspenderbehälter aus diesem Laminat.

⑤⑦ Es wird ein Laminat beschrieben, das Ethylenvinylal-  
kohol-Copolymerschichten umfasst, zwischen denen  
sandwichartig eine Metallfoliensicht und eine Papier-  
schicht angeordnet sind, die alle in geeigneter Weise mit-  
einander verklebt sind. Das Laminat kann zur Herstellung  
einer Zahnpastatube verwendet werden.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Laminat, gekennzeichnet durch eine erste Schicht (11) aus einem Ethylenvinylalkohol-Copolymer, eine zweite Schicht (13) aus Metallfolie, eine dritte Schicht (15) aus Papier und eine vierte Schicht (16) aus einem Ethylenvinylalkohol-Copolymer.

2. Laminat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Schicht (11) aus dem Ethylenvinylalkohol-Copolymer an der Metallfolie (13) mit einem Klebstoff (12) befestigt ist.

3. Laminat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die dritte Schicht (15) aus Papier an der vierten Schicht (16) aus dem Ethylenvinylalkohol-Copolymer mit einem Klebstoff befestigt ist.

4. Laminat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Schicht (11) aus dem Ethylenvinylalkohol-Copolymer an der Metallfolie (13) mit einem Klebstoff befestigt ist und dass die dritte Schicht (15) aus Papier an der vierten Schicht (16) aus dem Ethylenvinylalkohol-Copolymer mit einem Klebstoff befestigt ist.

5. Laminat nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Klebstoff ein Copolymer aus Ethylen und Acrylsäure ist.

6. Zusammendrückbarer Pastenspenderbehälter aus einem Laminat, gekennzeichnet durch eine erste innere Schicht (11) aus einem Ethylenvinylalkohol-Copolymer, eine zweite Schicht (13) aus Metallfolie, eine dritte Schicht (15) aus Papier und eine äussere vierte Schicht (16) aus einem Ethylenvinylalkohol-Copolymer.

7. Behälter nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Schicht (11) aus dem Ethylenvinylalkohol-Copolymer an der Metallfolie (13) mit einem Klebstoff (12) befestigt ist.

8. Behälter nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die dritte Schicht (15) aus Papier an der vierten Schicht (16) aus dem Ethylenvinylalkohol-Copolymer mit einem Klebstoff befestigt ist.

9. Behälter nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Schicht (11) aus dem Ethylenvinylalkohol-Copolymer an der Metallfolie (13) mit einem Klebstoff befestigt ist und dass die dritte Schicht (15) aus Papier an der vierten Schicht (16) aus dem Ethylenvinylalkohol-Copolymer mit einem Klebstoff befestigt ist.

10. Behälter nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Klebstoff ein Copolymer aus Ethylen und Acrylsäure ist.

## BESCHREIBUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Laminat und einen Pastenspenderbehälter aus diesem Laminat und insbesondere zusammendrückbare Spender, deren Behälterteil aus laminierten Wänden gebildet ist, wobei in allen dafür anfälligen Bereichen des Behälters Produktpermeation und -absorption sowie Sauerstoffabsorption im wesentlichen unterdrückt werden.

Im Verpackungsbereich sind aus Metall oder Kunststoff bestehende zusammendrückbare Tuben seit langem bekannt. Tuben aus extrudiertem Metall sind brüchig, und längerer Gebrauch führt nicht selten zu Wandbrüchen, so dass die Ware aus einer anderen Stelle als der im wesentlichen starren Spenderöffnung austritt. Von den bekannten Metalltuben sind Aluminiumtuben, die wahrscheinlich am wenigsten brüchig sind, in ihrem Anwendungsbereich eingeschränkt, da es bis heute nicht möglich war, auf ihre Innenflächen einen wirklich befriedigenden Überzug aufzubringen, wenn es erforderlich war, einen Angriff und Korrosion des Metalls durch alkalische oder saure Inhaltsstoffe und eine Verunreinigung des Inhalts durch die

Reaktionsprodukte zu verhindern. Abgesehen von der relativ brüchigen Natur einer Metalltube kommt hinzu, dass die genannte innere Beschichtung eine zusätzliche Herstellungsstufe erfordert, die notwendigerweise den Preis des fertigen Artikels erhöht.

Tuben aus Polyethylen und anderen Kunststoffen werden zur Verpackung vieler Materialien verwendet; es wurde beobachtet, dass bestimmte Waren nach einiger Zeit in solchen Verpackungen verderben. Kunststoffe wie beispielsweise Polyethylen sind in gewissem Ausmass permeabel, wenn sie in den für tubenartige Behälter verwendeten Wandstärken eingesetzt werden. Die in den meisten Zahnpasten zur Geschmacksverleihung enthaltenen essentiellen Öle nehmen volumenmässig während der Lagerung des Behälters ab, wodurch die Zahnpasta weniger schmackhaft wird. Weiterhin absorbiert die Wand des Kunststoffbehälters mit der Zeit Sauerstoff, und schliesslich wird das Produkt zersetzt, was bei fluoridhaltigen Zahnpasten in der Tat beobachtet wurde. Ein weiterer Nachteil der Zahnpastentube besteht darin, dass ihre Oberfläche nicht in der Lage ist, ohne weiteres Druck- oder Dekorationsmaterial aufzunehmen. Weiterhin zeigen Kunststofftuben, beispielsweise solche aus Polyethylen, einen Gedächtniseffekt; d. h. dass sie nach dem Ausdrücken nicht zusammengedrückt bleiben, was bei Zahnpastatuben besonders nachteilig ist.

Um den vorstehend genannten Problemen zu begegnen, wurde dementsprechend vorgeschlagen, eine Metallfoliensperrschicht zwischen der Ware und dem Polyethylen-Tubenkörper vorzusehen. Hierbei wird dem Zusammendrückbarkeitsproblem dadurch begegnet, dass die Metallschicht ihre Zusammendrückbarkeit auf den Kunststoff überträgt. Weiterhin verhindert die Metallfoliensperrschicht zwischen der Ware und dem Polyethylen-Tubenkörper den vorstehend genannten Verlust von essentiellen Ölen und die Absorption von Sauerstoff. Die metallene Sperrschicht wurde als eine Zwischenschicht zwischen anliegenden Folien aus Polyethylen vorgeschlagen, und ein Laminat soll durch Wärme mit oder ohne geeignete Klebstoffe gebildet werden. Zwar bewirkt eine Struktur dieses allgemeinen Typs, dass in gewissem Ausmass die Produktpermeation und die Sauerstoffabsorption durch den Tubenkörper verhindert werden, und das gilt insbesondere, wenn die innere thermoplastische Schicht ein Copolymer aus Ethylen und einem eine polare Gruppe enthaltenden Monomer ist, welches mit ersterem copolymerisierbar ist. Dennoch verbleibt die Möglichkeit der Zersetzung der Ware, wenn auch in einem viel geringeren Ausmass.

In der US-PS 3 295 725 ist eine Tube beschrieben, bei der die vorstehend genannten Vorteile einer Aluminiumtube mit den Vorteilen einer Kunststofftube kombiniert sind. Es handelt sich um einen laminierten zusammendrückbaren Spenderbehälter, der sowohl eine metallene Sperrschicht als auch eine Polyethyleninnenwand umfasst. Die thermoplastische Schicht ist grob beschrieben als Polyolefin und Copolymer eines Olefins und eines damit copolymerisierbaren, polare Gruppen enthaltenden Monomers. Mit diesem Laminat werden die oben beschriebenen Beschränkungen mit Ausnahme der Absorption der essentiellen Öle aus den Zahnpasten überwunden.

Aus der CA-PS 728 525 ist eine laminierte Tube bekannt, die eine innere Schicht aus Polyethylen enthält. Das Problem der Absorption von Geschmacksöl durch die thermoplastische Wand wird erörtert.

In der US-PS 4 261 482 ist eine laminierte zusammendrückbare Tube beschrieben, die als Aussenschicht ein Ethylenvinylalkohol-Copolymer und als Innenschicht ein Olefin aufweist. Die Funktion des Ethylenvinylalkohol-Copolymers besteht darin, als Sauerstoffsperrschicht zu dienen. Diese Tube unterscheidet sich von dem erfindungsgemässen Behälter in zwei wesentlichen Hinsichten. Einerseits enthält sie keine metallene Sperrschicht als zentrale Schicht, und daher weist sie auch nicht die oben beschriebenen Vorteile einer metallenen Schicht auf. Zweitens

ist bei ihr das Ethylenvinylalkohol-Copolymer nicht die Schicht, die mit der Zahnpasta in Berührung steht. Die nachstehenden Angaben zeigen den Wert des Ethylenvinylalkohol-Copolymers als Geschmacksstoffsperrschicht, wenn dieses direkt neben der Zahnpasta angeordnet ist.

Es sind weitere Verwendungen von Ethylenvinylalkohol-Copolymeren in Laminaten als Sauerstoffsperrschicht beschrieben, aber in keinem Fall wurde dessen Wirksamkeit als Geschmacksstoffsperrschicht erkannt. Weiterhin war in keinem dieser Fälle der beschriebene Gegenstand eine zusammendrückbare laminierte Tube, die eine metallene Sperrschicht enthält. Zu den genannten Fällen gehören die US-PSen 2 398 299, 4 254 169, 4 182 457, 3 620 435, 4 284 671, 4 464 443, 4 425 410 und 3 958 721.

Weiterhin wurde ein Ethylenvinylalkohol-Copolymer auch als Teil einer Laminatstruktur verwendet, aber auch diese weisen nicht die Form einer zusammendrückbaren Tube auf, die eine metallene Sperrschicht enthält. Wiederum wurden die ausgezeichneten Geschmacksstoffsperrseigenschaften dieses Polymeren nicht erkannt. Beispiele sind die US-PSen 4 407 873, 4 406 667, 4 400 428, 4 352 850, 4 451 512 und 4 410 595.

Gemäss der US-PS 4 284 674 ist ein Ethylenvinylalkohol-Copolymer auch als Wärmeisolator verwendet worden. Auch hier zeigt nicht die Form einer zusammendrückbaren laminierten Tube auf.

Es ist daher ein wichtiges Ziel der vorliegenden Erfindung, einen zusammendrückbaren Spenderbehälter zu schaffen, dessen Körper einen laminierten Wandaufbau aufweist.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung liegt in der Schaffung eines tubenförmigen Behälters mit einer Vielzahl von aneinanderhaftenden Schichten in dessen Körper, wobei eine dieser Schichten, wie eine Metallfolie, eine Sperre gegen Produktwanderung und Sauerstoffabsorption darstellt und eine weitere dieser Schichten ein Ethylenvinylalkohol-Copolymer oder eine Mischung desselben von unterschiedlicher Dichte und Kristallinität ist. Die letztere Schicht bildet die Innenschicht und vorzugsweise die Aussenschicht, wobei zwischen diesen verschiedene weitere Laminatschichten angeordnet sind.

Diese weiteren Schichten umfassen Papier und geeignete Klebe- und Bindemittel, z. B. ein Copolymer aus Ethylen und Acrylsäure.

Der erfindungsgemässe zusammendrückbare Spender kann aus der erfindungsgemässen Laminatfolie mit konventionellen und bekannten Apparaten hergestellt werden. Beispiele für eine solche Apparatur und ein solches Verfahren können aus der US-PS 3 832 964 entnommen werden, die hiermit durch Bezugnahme zum Bestandteil der vorliegenden Beschreibung gemacht wird.

Es wurde auch ein Verfahren zur Herstellung laminierter Tuben geschaffen, bei dem ein Tubenkörper aus einer Sperrschicht und einem darauf laminierten Ethylenvinylalkohol-Copolymer hergestellt wird; der laminierte Tubenkörper wird dann auf einen Formteil mit einem auch auf diesem befindlichen Barrierenteil zusammengebracht.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Figuren näher erläutert, in denen gleiche Ziffern stets gleiche Teile bedeuten; es zeigen:

Fig. 1 einen Querschnitt durch ein Stück eines erfindungsgemässen Laminats und

Fig. 2 eine Seitenansicht eines erfindungsgemässen zusammendrückbaren Spenderbehälters, der das erfindungsgemässe neue Konzept verkörpert, wobei Teile der Behälterwand entfernt sind, um die Laminatstruktur sichtbar zu machen.

Das erfindungsgemässe Thermoplast ist ein Ethylenvinylalkohol-Copolymer.

Zunächst wird nun auf Fig. 1 Bezug genommen, in der ein Substrat 10 im Querschnitt gezeigt ist, wodurch die Komponenten der sandwichartigen Struktur offengelegt sind, die die Laminatanordnung ausmachen.

Man erkennt, dass die unterste Schicht 11 ein Ethylenvinylalkohol-Copolymer ist. Die zweite Schicht 12 darüber ist eine Klebstoffschicht, die die Ethylenvinylalkohol-Copolymerschicht 11 mit der dritten Schicht 13, die eine Metallfolie wie eine Aluminiumfolie ist, verbindet. Die vierte Schicht 14 ist ein weiterer Klebstoff, der die andere Oberfläche der Metallfolien-schicht 13 klebend auf einer Papierschicht 15 befestigt. Die oberste Schicht 16 ist ein Ethylenvinylalkohol-Copolymer.

Das Ethylenvinylalkohol-Copolymer ist besonders geeignet, da es sehr geringe Geschmacksstoffabsorptionseigenschaften zeigt, was aus den folgenden Tabellen ersichtlich ist, in denen ein Ethylenvinylalkohol-Copolymer mit Polyethylen verglichen wird, wobei die Dicken der Schichten oder Beschichtungen dieselben sind.

Tabelle I  
Geschmacksstoffgehalt der Zahnpasta in Kontakt mit Polymeren\*

Polymer	Geschmacksstoffkonzentration (%)**
keines (Vergleichsversuch)	100
Ethylenvinylalkohol	100
EF-F (Kuraray)	15-19
Polyethylen geringer Dichte	10-14
Surlyn 1707	5-9
Surlyn 1706	5-9
Surlyn 1605	5-9

\* 15 min Kontakt bei 32 °C

\*\* Bezogen auf den Vergleichsversuch, bei dem kein Polymer in Kontakt mit der Zahnpasta war; je grösser die Geschmacksstoffkonzentration ist, um so inerte ist das Polymer.

45

50

Tabelle II  
Absorption von unverdünntem Geschmacksöl durch Polymere (2 Wochen vollständig eingetaucht)

Polymer	Gewichtszunahme (%)
Ethylenvinylalkohol	0,8
EF-F (Kuraray)	
Polyethylen geringer Dichte (USI)	10
Surlyn 1707 (Du Pont)	15
Surlyn 1605 (Du Pont)	19
Surlyn 1706 (Du Pont)	24

60

65

Tabelle III  
Relative Geschmacksmittelabsorption durch Polymere nach 3-monatigem Kontakt mit Zahnpasta\*

Polymer	Von dem Polymer absorbiertes Geschmacksmittel**
Ethylenvinylalkohol EF-F (Kuraray)	12
Polyethylen geringer Dichte (USI)	100 ± 13
Surlyn 1706 (Du Pont)	893
Surlyn 1707 (Du Pont)	1557
Surlyn 1605 (Du Pont)	1672

\* Bei 32 °C

\*\* Bezogen auf das Polyethylen geringer Dichte, das willkürlich gleich 100 gesetzt wurde; je kleiner die Zahl ist, um so weniger Geschmacksmittel wurde absorbiert.

Erfindungsgemäss kann der Klebstoff ein Copolymer aus Ethylen und Acrylsäure oder Methacrylsäure oder deren Natrium- oder Zinksalze in einem Verdünnungssystem sein.

Die Metallfolie ist vorzugsweise Aluminiumfolie.

Die Papierschicht ist vorzugsweise Packpapier.

Die jeweilige Dicke der Schichten liegt im Bereich von: 12,7 µ bis 76,2 µ, vorzugsweise 25,4 µ für die Ethylenvinylalkohol-Copolymerschicht 11,

ausreichende Dicke, um Haftung zu gewährleisten, für die Klebstoffschicht 12,

12,7 µ bis 50,8 µ, vorzugsweise 25,4 µ für die Metallfolien-schicht 13,

ausreichende Dicke, um Haftung zu gewährleisten, für die Klebstoffschicht 14,

38,1 µ bis 63,5 µ, vorzugsweise 50,8 µ für die Papierschicht 15 und

88,9 µ bis 127,0 µ, vorzugsweise 101,6 µ für die Ethylenvinylalkohol-Copolymerschicht 16.

Die oberste Ethylenvinylalkohol-Copolymerschicht 16 haftet auf der Papierschicht 15 durch Anwendung von genügend Wärme und Druck auf das Laminat. Falls die Anwendung von Wärme und Druck nicht angemessen ist, wird ein geeigneter Klebstoff eingesetzt.

Fig. 2 zeigt ein Beispiel eines zusammendrückbaren Behälters aus dem Laminat, bei dem wie in Fig. 1 die Schichten gezeigt sind, wobei die Schicht 11 die innerste Schicht ist und die anderen Schichten aus denselben Materialien in derselben Reihenfolge wie in Fig. 1 gezeigt, bestehen.

Durch den erfindungsgemässen zusammendrückbaren Behälter werden die genannten Nachteile aus dem Stand der Technik überwunden. Der laminierte Behälterkörper und das laminierte Schulterstück 20 verhindern völlig die Produktpermeation und die Sauerstoffabsorption.

Die Aussenschicht aus einem Ethylenvinylalkohol-Copolymer besteht aus einem thermoplastischen Material, das bei der Seitennahtbildungsstufe schweisssbar ist und das der Papier- und Metallfolienzwischen-schicht angemessenen Schutz bietet. Die Nahtbildung bei einer zusammendrückbaren Zahnpastatube dieser beschriebenen allgemeinen Typs ist in der US-PS 3 295 725 beschrieben, die hiermit durch Bezugnahme zum Bestandteil der vorliegenden Beschreibung gemacht wird. Die Aussenschicht aus Ethylenvinylalkohol-Copolymer und Papier kann weggelassen werden, wenn die Sperrschichtfolie ausreichende Dicke aufweist, um Beschädigungen zu widerstehen; in diesem Fall wird ein thermoplastisches Material in den überlappenden Nahtbereich beim Verschweissen desselben eingeführt.

Weiterhin kann bei einem dreilagigen Laminat aus Papier, Metallfolie und einem Ethylenvinylalkohol-Copolymer wie beschrieben die Aussenschicht aus Papier sein. Da die äusserste und die innerste Schicht vorzugsweise dieselben sind, werden die Faltkanten der hergestellten Tuben auf bequeme Weise wärmeverschweisst. Ein geeigneter Klebstoff kann verwendet werden, wenn Wärmeschweissen nicht möglich ist. Diese Modifikation kommt hinzu zu den oben genannten vierlagigen Laminaten aus, von aussen nach innen, Ethylenvinylalkohol-Copolymer, Papier Folie und Ethylenvinylalkohol-Copolymer.

Geeignete Klebstoffe werden zwischen den Laminatschichten verwendet, wenn dies erforderlich ist.

Ethylenvinylalkohol-Copolymere können für das Schulterstück, die Kappe, den Hals, den Kolben und den Aufbau der Spenderventile oder für andere Zahnpastaspender verwendet werden, insbesondere in Verbindung mit den inneren Teilen, die der im Behälter befindlichen Zahnpasta ausgesetzt sind, und auch hier können natürlich, wenn erforderlich, geeignete Klebstoffe verwendet werden.

Wenn das erfindungsgemässe Material aus Folie auf die Innenflächen der Trommeln aus Fasermaterial aufgebracht wird, die zur Lagerung der aromatisierten Zahnpasten verwendet werden, dann verlangsamt das erfindungsgemässe Material den Verlust an Geschmacksstoffen in den Trommeln und erhöht dadurch die Lagerstabilität.

Verschiedene Modifikationen der Erfindung wurden offenbart, und diese und andere Änderungen können vorgenommen werden, ohne die neuen Konzepte der Erfindung zu verlassen.

FIG. 1

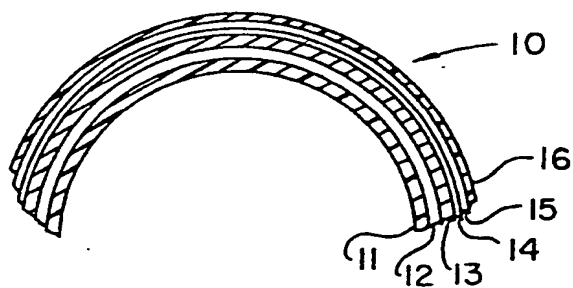


FIG. 2

